This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

Claims

1. A method for the heterogeneously, catalyzed gas-phase oxidation of propane to acrolein and/or acrylic acid, for which a starting mixture for the reaction, consisting of propane, molecular oxygen and, optionally, inert gas, is passed at a temperature of 300° to 500°C over a solid bed catalyst, wherein the solid bed catalyst consists of two catalyst fills A, B, which are disposed spatially consecutively, with the proviso that the active mass of fill A is at least one multimetal oxide of the general formula I

$$M_a{}^l Mo_{l-b} M_b{}^2 O_x (I),$$

with

 M^1 = Co, Ni, Mg, Zn. Mn and/or Cu,

 M^2 = W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn. and/or La,

a = 0.5 to 1.5,

b = 0 to 0.5,

x = a number, which is determined by the valence and frequency of the elements in I, which differ from oxygen,

and the active mass of fill B is at least one multimetal oxide of the general formula II

$$Bi_a, Mo_b, X^1_c, X^2_d, X^3_a, X^4_f, X^5_g, X^6_h, O_x,$$
 (II)

with

 $X^1 = W, V \text{ and/or Te,}$

X² = alkaline earth metal, Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd, Sn and/or Hg,

 X^3 = Fe, Cr and/or Ce,

 $X^4 = P$, As, Sb and/or B,

```
X^5
                alkali metal, Tl and/or Sn
X^6
                rare earth metal, Ti, Zr, Nb, Ta, Re, Ru, Rh, Ag, Au, Al, Ga, In, Si, Ge,
                Th and/or U,
                0.01 to 8,
a'
b'
                0.1 to 30,
c'
               0 to 20,
ď'
               0 to 20,
e'
               0 to 20,
f
               0 to 6,
               0 to 4,
g'
h'
               0 to 15
\mathbf{x}^{\mathbf{t}}
               a number, which is determined by the valence and frequency of the
               elements in II, which are different from oxygen,
```

the starting reaction gas mixture consisting of at least 50% by volume of propane, at least 15% by volume of oxygen and 0 to 35% by volume of an inert gas and the initial reaction gas mixture passing first through catalyst fill A and then through catalyst fill B.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07C:45/33, 47/22, 51/215, 57/04, B01J 23/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/20590

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

29. April 1999 (29.04.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/06301

A1

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1998 (05.10.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 46 210.3	21. Oktober 1997 (21.10.97)	DE
197 46 667.2	23. Oktober 1997 (23.10.97)	DE
197 51 046.9	19. November 1997 (19.11.97)	DE
197 53 817.7	4. Dezember 1997 (04.12.97)	DE
198 07 079.9	20. Februar 1998 (20.02.98)	DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JACHOW, Harald [DE/DE]; Nibelungenstrasse 66, D-64625 Bensheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, D-67487 Maikammer (DE). UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 23, D-68169 Mannheim (DE). ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: METHOD OF HETEROGENEOUS CATALYZED VAPOR-PHASE OXIDATION OF PROPANE TO ACROLEIN AND/OR ACRYLIC ACID
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN DER HETEROGEN KATALYSIERTEN GASPHASENOXIDATION VON PROPAN ZU ACROLEIN UND/ODER ACRYLSÄURE
- (57) Abstract

The invention relates to a method of heterogeneous catalyzed vapor-phase oxidation in which a reaction gas initial mixture comprised of propane, molecular oxygen and optionally of inert gas is conducted over a fixed-bed catalyst at a temperature ranging from 300 to 500 °C

(57) Zusammenfassung

Ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation, bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500 °C über einen Festbettkatalysator führt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	-	Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen	47.7	Zimbabwe
CN	China	KR	Republik Korea	PΤ	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure

5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff 10 und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt.

Acrolein und Acrylsäure sind bedeutende Zwischenprodukte, die 15 beispielsweise im Rahmen der Herstellung von Wirkstoffen und Polymerisaten Verwendung finden.

Das gegenwärtig überwiegend angewandte Verfahren zur großtechnischen Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure bildet die 20 gasphasenkatalytische Oxidation von Propen (z.B. EP-A 575 897), wobei das Propen überwiegend als Nebenprodukt der Ethylenherstellung durch Steamcracken von Naphta erzeugt wird. Da die sonstigen Anwendungsgebiete des Propens, z.B. die Herstellung von Polypropylen, sich immer weiter ausdehnen, wäre es vorteilhaft, über ein großtechnisch anwendbares, wettbewerbsfähiges, Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure zu verfügen, dessen Rohstoffbasis nicht Propen sondern das z.B. als Erdgasbestandteil in großen Mengen natürlich vorkommende Propan ist.

30

In der EP-A 117146 wird vorgeschlagen, Acrylsäure aus Propan dadurch herzustellen, daß man in einer ersten Stufe Propan durch heterogene katalytische Dehydrierung unter Ausschluß von molekularem Sauerstoff in einen Propylen enthaltenden Produktstrom überführt und diesen zur Oxidation des darin enthaltenen Propens

- 35 überführt und diesen zur Oxidation des darin enthaltenen Propens mittels molekularem Sauerstoff zu Acrolein und/oder Acrylsäure in nachfolgenden Oxidationsstufen über geeignete Oxidationskatalysatoren leitet.
- 40 Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, daß sie in notwendiger Weise mehrerer Reaktionsstufen bedarf, wobei die einzelnen Reaktionstufen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verwirklicht werden müssen.
- 45 Weiterhin ist die vorgenannte Verfahrensweise insofern von Nachteil, als der für die nicht oxidative Dehydrierung das Propans benötigte Katalysator durch Kohlenstoffablagerungen relativ rasch

desaktiviert und regeneriert werden muß. Da das Dehydrierproduktgemisch auch Wasserstoff enthält, bezweifelt die CN-A 1105352 ferner die Möglichkeit einer unmittelbaren Weiterleitung des Dehydrierproduktgemisches in eine nachfolgende Oxidationsstufe.

5

Die CN-A 1105352 sowie Y. Moro-oka in Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, 19 - 24 July, 1992, Budapest, Hungary, 1993, Elsevier Science Publishers B. V., S. 1982 bis 1986, empfehlen, Propan zunächst in einer homogenen 10 oxidativen Dehydrierung partiell in Propen zu wandeln und dieses ohne vorherige Abtrennung in anschließenden heterogen katalysierten Oxidationsstufen in Acrolein und/oder Acrylsäure überzuführen. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, daß einerseits auch im Rahmen einer homogenen oxidativen Dehydrierung von 15 Propan zu Propen Kohlenstoffbildung einhergeht und daß auch die Selektivität der Wertproduktbildung (Acrolein und/oder Acrylsäure) bei einer solchen Verfahrensweise nicht zu befriedigen vermag. So beträgt in der CN-A 1105352 die durch homogene oxidative Dehydrierung erzielte Selektivität der Propenbildung 20 in den Ausführungsbeispielen bereits nur ≤40 Vol.-% und auch Moro-oka ist auf Selektivitäten der Acroleinbildung, bezogen auf umgesetztes Propan, von 64 mol-% beschränkt.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, eine heterogen katalysierte
25 oxidative Dehydrierung von Propan (mit ihr geht nicht notwendigerweise Kohlenstoffbildung einher) mit einer nachfolgenden
heterogen katalysierten Oxidation des so erzeugten Propens zu
Acrolein und/Acrylsäure zu koppeln (z.B. 210th ACS National
Meeting, Chicago, August 20 - 24, 1995 oder WO 97/36849). Nähere
30 Angaben über die Art und Weise der Kopplung (in der Regel
erfordern beide Reaktionsschritte nicht miteinander vereinbare
Reaktionsbedingungen) wurden jedoch nicht gemacht. Die
CN-A 1105352 rät sogar dezidiert von einer solchen Kopplung
ab, da die bei vernünftigen Propanumsätzen erreichbaren
35 Selektivitäten der Propenbildung bei einer heterogen katalysierten oxidativen Dehydrierung nicht über diejenigen bei
einer homogenen oxidativen Dehydrierung hinausgingen.

In Topics in Catalysis 3(1996) wird auf S. 265 bis 275 über die 40 heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen an Cobalt- und Magnesiummolybdaten berichtet. Nachteilig an der Verfahrensweise der vorgenannten Referenz ist, daß sie, vermutlich zur Gewährleistung einer befriedigenden Selektivität der Propenbildung, in hoher Verdünnung durchgeführt wird, d.h., 45 daß das Propan und molekularen Sauerstoff enthaltende Reaktionsgasausgangsgemisch zu 75 Vol.-% aus molekularem Stickstoff (Inertgas) besteht. Ein solch hoher Inertgasanteil vermag nicht

zur Kopplung mit einer nachfolgenden Propenoxidation anzuregen, mindert er doch die bei einfachem Durchgang erzielbaren Acroleinund/oder Acrylsäure-Raum-Zeit-Ausbeuten. Ferner erschwert ein solcher Stickstoffanteil eine im Anschluß an die Propenoxidation gegebenenfalls beabsichtigte Rückführung von nicht umgesetztem Propan und/oder Propen nach erfolgter Acrolein- und/oder Acrylsäureabtrennung.

In Journal of Catalysis 167, 550 · 559 (1997) wird ebenfalls über 10 die heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen an Molybdaten berichtet. Nachteilig an der Verfahrensweise dieser Referenz ist, daß sie ebenfalls die Verwendung eines Reaktionsgasausgangsgemisches empfiehlt, dessen Anteil an molekularem Stickstoff 70 Vol.-% beträgt. Ferner fordert vorgenannte 15 Referenz eine Dehydriertemperatur von 560°C. Eine solch hohe Dehydriertemperatur vermag ebenfalls nicht zur Kopplung mit einer nachfolgenden heterogen katalysierten Propenoxidation anzuregen, da sie die zu einer oxidativen Propenumwandlung zu Acrolein und/oder Acrylsäure üblicherweise eingesetzten Multimetalloxidaktiv-20 massen schädigt.

In Journal of Catalysis 167, 560 - 569 (1997) wird ebenfalls eine Dehydriertemperatur von 560°C für eine heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung empfohlen. In entsprechender Weise

25 empfiehlt auch die DE-A 19530454 oberhalb von 500°C liegende Temperaturen für eine heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen.

Desweiteren wird in der Literatur über Versuche einer heterogen 30 katalysierten Direktoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure berichtet (z.B. Tagungsband, 210th ACS National Meeting, Chicago, August 20 - 24, 1995, FR-A 2693384 sowie 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons (Editors), 1997 Elsevier 35 Science B.V., S. 375 - 382), doch vermag auch in diesen Arbeiten entweder die berichtete Selektivität der Acrolein- und/oder Acrylsäurebildung und/oder die berichte Ausbeute an Acrolein- und/oder Acrylsäure bei einfachem Durchgang nicht zu befriedigen.

40 Die EP-B 608838 betrifft ebenfalls die heterogen katalysierte Direktoxidation von Propan zu Acrylsäure. Nachteilig an der EP-B 608838 ist jedoch, daß die in dieser Schrift beispielhaft berichteten Selektivitäten der Acrylsäurebildung nicht nach arbeitbar sind. So ergaben diesseitige Nacharbeitungen eine 45 verschwindende Selektivität der Acrylsäurebildung. Statt dessen wurde bei der Nacharbeitung dieser Beispiele Acroleinbildung

4

gefunden, wobei die Selektivität der Acroleinbildung jedoch ≤30 mol.-% betrug.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein 5 Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt, zur Verfügung 10 zu stellen, das die Nachteile der im Stand der Technik beschriebenen und/oder empfohlenen Verfahrensweisen nicht aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei 15 dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Festbettkatalysator aus zwei räumlich aufeinanderfolgend angeordneten Katalysator aus zwei räumlich aufeinanderfolgend angeordneten Katalysatorschüttungen A, B besteht, mit der Maßgabe, daß die Aktivmasse der Schüttung A wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I

$$M_a^1 Mo_{1-b} M_b^2 O_x$$

mit M^1 = Co, Ni, Mg, Zn, Mn und/oder Cu, vorzugsweise Co, Ni und/oder Mg, besonders bevorzugt Co und/oder Ni,

30 M²= W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn und/oder La, vorzugsweise Sn, W, P, Sb und/oder Cr, besonders bevorzugt W, Sn und/oder Sb,

a = 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,7 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,0,

b = 0 bis 0,5, vorzugsweise >0 bis 0,5 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,3 sowie

x = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, und die Aktivmasse der Schüttung B wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel II

45 Bi_a, Mo_b, X^{1}_{c} , X^{2}_{d} , X^{3}_{e} , X^{4}_{f} , X^{5}_{g} , X^{6}_{h} , O_{x} , (II),

mit

- X1= W, V und/oder Te, vorzugsweise W und/oder V
- X²= Erdalkalimetall, Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd, Sn und/oder Hg, vorzugsweise Co, Ni, Zn und/oder Cu, besonders bevorzugt Co, Ni und/oder Zn,
 - X³= Fe, Cr und/oder Ce, vorzugsweise Fe und/oder Cr,
 - X^4 = P, As, Sb und/oder B, vorzugsweise P und/oder Sb,
 - X5= Alkalimetall, Tl und/oder Sn, vorzugsweise K und/oder Na,
- a'= 0,01 bis 8, vorzugsweise 0,3 bis 4 und besonders bevorzugt 0,5 bis 2,
 - b'= 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt 10 bis 13,
 - c'= 0 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 10 und besonders bevorzugt
 0,5 bis 3,
- 20 d'= 0 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und besonders bevorzugt
 3 bis 10,
 - e'= 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 7,
 - f'= 0 bis 6, vorzugsweise 0 bis 1,
- 25 g'=0 bis 4, vorzugsweise 0,01 bis 1,
 - h'= 0 bis 15, vorzugsweise 1 bis 15 und
 - x'= eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird,
- 30 ist und wobei das Reaktionsgasausgangsgemisch aus ≥ 50 Vol.-% Propan, ≥ 15 Vol.-% O₂ und 0 bis 35 Vol.-% Inertgas besteht und die Katalysatorschüttungen A, B in der Abfolge erst A, dann B, durchströmt.
- 35 Bevorzugte Multimetalloxide I sind demnach solche der allgemeinen Formel I'
 - [Co, Ni u./o. Mg]_a Mo_{1-b} [Sn, W, P, Sb u./o. Cr]_b O_x (I'),
- - b = 0 bis 0,5, vorzugsweise >0 bis 0,5 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,3 sowie
- x eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente I' bestimmt wird.

6

Besonders bevorzugte Multimetalloxide I sind solche der allgemeinen Formel I'

[Co u./o. Ni]_a Mo_{1-b} [W, Sn u./o. Sb]_b O_x (I''),

5

mit den vorstehenden Bedeutungen für a, b und x.

Bevorzugte Multimetalloxide II sind solche der allgemeinen Formel II'

10

 $\text{Bi}_{a'} \text{MO}_{b'} \text{W}_{c'} [\text{Co,Niu./o.Zn}]_{d'} \text{Fe}_{e'} [\text{Pu./o.Sb}]_{f'} [\text{Ku./o.Na}]_{g'} \text{X}^{6}_{h'} \text{O}_{X'}$ (II'),

wobei X⁶ und die stöchiometrischen Koeffizienten die Bedeutung gemäß der allgemeinen Formel II besitzen.

15

Besonders bevorzugte Multimetalloxide II' sind jene mit $X^6 = Si$, Zr, Al, Nb, Ag u./o. Ti, unter denen wiederum jene mit $X^6 = Si$ bevorzugt sind.

Ferner ist es günstig, wenn e' 0,5 bis 10 ist, was insbesondere 20 dann gilt, wenn $X^6 = Si$.

Vorgenanntes gilt vor allem dann, wenn die Multimetalloxidmassen II' gemäß der EP-B 575897 hergestellt werden.

Besonders vorteilhafte Katalysatorschüttungspaare A, B sind die 25 Kombinationen I', II' sowie I'', II'. Dies gilt vor allem dann, wenn X^6 = Si und e' = 0,5 bis 10.

Mit Vorteil wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 325 bis 480 30 bzw. 450°C, vorzugsweise bei 350 bis 420°C und besonders bevorzugt

- bei 350 bis 400°C, vorzugsweise bei 350 bis 420°C und besonders bevorzu bei 350 bis 400°C über den aus Katalysatorschüttungen A, B bestehenden Festbettkatalysator geführt. Im Normalfall weisen die Katalysatorschüttungen A, B identische Temperaturen auf.
- 35 Handelt es sich bei dem verwendeten Katalysatorschüttungspaar A,B um eine Kombination I', II' oder I'', II', beträgt die Reaktionstemperatur in beiden Schüttungen mit Vorteil 350 bis 420, häufig 350 bis 400°C.
- 40 Ferner umfaßt das Reaktionsgasausgangsgemisch mit Vorteil ≤30 Vol.-%, vorzugsweise ≤20 Vol.-% und besonders bevorzugt ≤10 Vol.-% bzw. ≤5 Vol.-% Inertgas. Selbstverständlich kann das Reaktionsgasausgangsgemisch auch kein Inertgas umfassen. Unter Inertgas werden hier solche Gase verstanden, deren Umsatz beim
- 45 Durchgang durch den erfindungsgemäß zu verwendenden Festbett-

katalysator ≤ 5 mol-% beträgt. Als Inertgas kommen z.B. H_2O , CO_2 , CO_2 , M_2 und/oder Edelgase in Betracht.

Weiterhin enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch zweckmäßig $5 \ge 60 \text{ Vol.-}\%$, oder $\ge 70 \text{ Vol.-}\%$, oder $\ge 80 \text{ Vol.-}\%$ Propan. Generell liegt der Propangehalt des erfindungsgemäß einzusetzenden Reaktionsgasausgangsgemisches bei ≤85 Vol.-%, häufig bei ≤83 oder ≤82 oder ≤81 oder ≤80 Vol.-%. Der Gehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches an molekularem Sauerstoff kann beim erfindungs-10 gemäßen Verfahren bis zu 35 Vol.-% betragen. Mit Vorteil liegt er bei wenigstens 20 Vol.-% oder bei wenigstens 25 Vol.-%. Erfindungsgemäß günstige Reaktionsgasausgangsgemische enthalten ≥65 Vol.-% und ≤85 Vol.-% Propan sowie ≥15 Vol.-% und ≤35 Vol.-% molekularen Sauerstoff. Erfindungsgemäß von Vorteil (im Hinblick 15 auf Selektivität und Umsatz) ist, wenn das Molverhältnis von Propan zu molekularem Sauerstoff im Reaktionsausgangsgemisch <5:1, bevorzugt $\le 4,75:1$, besser $\le 4,5:1$ und besonders bevorzugt ≤4:1 beträgt. In der Regel wird vorgenanntes Verhältnis ≥1:1 bzw. ≥2:1 betragen.

20

Prinzipiell können erfindungsgemäß geeignete Aktivmassen I in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend 25 zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und diese bei Temperaturen von 450 bis 1000°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemisch aus Inertgas, Sauerstoff 30 und NH3, CO und/oder H2) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmassen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder 35 solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, 40 Carbonate, Aminkomplexsalze, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie NH4OH, (NH4)2CO3, NH4NO3, NH4CHO2, CH3COOH, NH4CH3CO2 und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können 45 in das innige Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden). Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen I kann in trockener oder in nasser Form

erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen 5 jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren 10 Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt. Besonders geeignete Ausgangsverbindungen des 15 Mo, V, W und Nb sind deren Oxoverbindungen (Molybdate, Vanadate, Wolframate und Niobate) bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Dies gilt insbesondere für die entsprechenden Ammoniumverbindungen (Ammoniummolybdat, Ammoniumvanadat, Ammoniumwolfra-

mat).

20 Die Multimetalloxidmassen I können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Bei-25 spielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als 30 Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist 35 eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen 40 Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie er z.B. aus der 45 DE-A 2909671 oder aus der EP-A 293859 bekannt ist. Zweckmäßigerweise kann zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels

heißer Luft, wieder getrocknet werden. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 50 bis 500 μ m, bevorzugt im Bereich 150 bis 250 μ m liegend, gewählt.

5

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silicate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauhigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauhen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 15 4 bis 5 mm beträgt.

Bezüglich der Herstellung der Multimetalloxidmassen II gilt das für die Multimetalloxidmassen I Gesagte. Allerdings beträgt die angewandte Calcinationstemperatur in der Regel 350 bis 650°C.

- 20 Besonders bevorzugte Multimetalloxidmassen II sind die in der EP-B 575897 offenbarten Multimetalloxidmassen I, insbesondere deren bevorzugte Ausführungsvarianten. Sie sind dadurch charakterisiert, daß zunächst aus Teilmengen der elementaren Konstituenten Multimetalloxide vorgebildet und im weiteren Her-
- 25 stellungsverlauf als Elementquelle eingesetzt werden.

In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Rohrbündelreaktoren wie sie z.B. in der EP-A 700893 und in der EP-A 700714 beschrie-

- 30 ben sind. In den Metallrohren (in der Regel aus Edelstahl) befindet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator und um die Metallrohre wird ein Temperiermedium, in der Regel eine Salzschmelze, geführt. D.h., in einfachster Weise enthält jedes Reaktionsrohr die beiden erfindungsgemäß zu verwendenden
- 35 Katalysatorschüttungen A, B unmittelbar aufeinanderfolgend angeordnet. Das Verhältnis der Schüttvolumina der beiden Katalysatorschüttungen A, B beträgt erfindungsgemäß vorteilhaft 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1 und besonders bevorzugt 1:2 bis 2:1, häufig 1:1. Der Reaktionsdruck beträgt im allge-
- 40 meinen ≥0,5 bar. Im Regelfall wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten, d.h. ≥0,5 bis 100 bar betragen. Zweckmäßig beträgt Reaktionssdruck häufig >1 bis 50 bzw. >1 bis 20 bar. Bevorzugt liegt der Reaktionsdruck bei ≥1,25 bzw. ≥1,5 oder ≥1,75 bzw. ≥2 bar. Häufig wird dabei die Obergrenze von 10 bzw. 20 bar
- 45 nicht überschritten. Selbstverständlich kann der Reaktionsdruck auch 1 bar betragen (vorstehende Aussagen bezüglich des Reaktionsdruckes gelten für das erfindungsgemäße Verfahren ganz

generell). Ferner wird die Belastung mit Vorteil so gewählt, daß die Verweilzeit des Reaktionsgasgemisches über die beiden Katalysatorschüttungen A, B 0,5 bis 20 sec, bevorzugt 1 bis 10 sec, besonders bevorzugt 1 bis 4 sec und häufig 3 sec beträgt.

- 5 Im Produktgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens enthaltenes Propan und/oder Propen kann abgetrennt und in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Ferner kann sich an das erfindungsgemäße Verfahren eine weitere heterogen katalysierte Oxidationsstufe anschließen, wie sie für die heterogen
- 10 katalysierte Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure bekannt sind, in die das Produktgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens, gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem molekularem Sauerstoff, überführt wird. Im Anschluß daran kann wiederum noch nicht umgesetztes Propan, Propen und/oder Acrolein abgetrennt und
- 15 in die Gasphasenoxidationen rückgeführt werden. Die Abtrennung des gebildeten Acrolein und/oder Acrylsäure aus den Produktgasgemischen kann in an sich bekannter Weise erfolgen. In der Regel beträgt der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielte Propanumsatz ≥5 mol%, bzw. ≥7,5 mol.-%. Normalerweise wer-
- 20 den jedoch keine Propanumsätze ≥20 mol-% erzielt. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine kontinuierliche Durchführung. Bei Bedarf kann auf der Höhe der Katalysatorschüttung B noch zusätzlicher molekularer Sauerstoff zugedüst werden. Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität
- 25 und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

30

35

40

45

x 100Molzahl eingesetztes Propan Molzahl umgesetztes Propan Umsatz an Propan (mol-%)=-

Molzahl Propan umgesetzt zu Acrolein und/oder Acrylsäure Selektivität S der Acrolein und/oder Acrylsäurebildung (mol-%)

Molzahl umgesetztes Propan

x 100

mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (1) Verweilzeit (sec) = --

durchgesetzte Menge Reaktionsgasausgangsgemisch

Beispiele

Beispiel 1

5

- a) Herstellung einer Multimetalloxidmasse I
- In 1,2 kg Wasser wurden bei 80°C 292,4 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO₃) gelöst und zu der resultierenden Lösung 742,4 g
- 10 wäßrige Cobaltnitratlösung (auf die Lösung bezogen 12,5 Gew.-% Co) zugegeben. Die entstandene Lösung wurde unter Rühren auf dem Wasserbad bei 100°C eingedampft, bis eine pastöse Masse entstanden war. Diese wurde in einem Trockenschrank 16 h bei 110°C getrocknet und anschließend in einem luftdurchströmten Muffelofen (60 l
- 15 Innenvolumen, Luftdurchsatz 500 l/h) wie folgt calciniert: Zunächst wurde mit einer Aufheizrate von 120°C/h von Raumtemperatur (25°C) auf 300°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur von 300°C während 3 h aufrechterhalten und danach wurde mit einer Aufheizrate von 125°C/h die Calcinationstemperatur von 300 auf
- 20 550°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 6 h aufrechterhalten. Das so erhaltene Multimetalloxid wurde zerkleinert und als katalytisch aktive Multimetalloxidmasse I der Stöchiometrie Mo₁Co_{0,95}O_x die Kornfraktion mit einem Korngrößtdurchmesser von 0,6 bis 1,2 mm durch Sieben abgetrennt.

25

- b) Herstellung einer Multimetalloxidmasse II
- 1. Herstellung einer Ausgangsmasse
- 30 50 kg einer Lösung von Bi(NO₃)₃ in wäßriger Salpetersäure (11 Gew.-% Bi, 6,4 Gew.-% HNO₃, jeweils auf die Lösung bezogen) wurde mit 13,7 kg Ammoniumparawolframat (89 Gew.-% WO₃) versetzt und 1 h bei 50°C gerührt. Die erhaltene Suspension wurde sprühgetrocknet und 2 h bei 750°C calciniert. Das so erhaltene vorge-
- 35 bildete calcinierte Mischoxid wurde gemahlen und die Kornfraktion 1 $\mu m \leq d \leq 5 \mu m$ (d= Korngrößtdurchmesser) ausklassiert. Anschließend wurde die Kornfraktion mit 1 % ihres Gewichtes an feinteiligem (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 28 nm)SiO₂ vermengt.
- 40 2. Herstellung einer Ausgangsmasse 2
 - In 104,6 kg Co-Nitratlösung (12,5 Gew.-% Co auf die Lösung bezogen) wurden 48,9 kg Fe(NO₃)₃ gelöst. Die resultierende Lösung wurde zu einer Lösung von 85,5 kg Ammoniumheptamolybdat
- 45 (81,5 Gew.-% MoO_3) in 240 l Wasser gegeben. Das resultierende Gemisch wurde mit 7,8 kg einer 20 % ihres Gewichtes kolloidales SiO_2 enthaltenden wäßrigen Mischung und 377 g einer 48 Gew.-% KOH

13

enthaltenden wäßrigen Lösung versetzt. Anschließend wurde 3 h gerührt und die dabei resultierende wäßrige Suspension zur Ausgangsmasse 2 sprühgetrocknet.

5 3. Herstellung des Multimetalloxids II

Die Ausgangsmasse 1 wurde mit der Ausgangsmasse 2 in der für ein Multimetalloxid II der Stöchiometrie

10 $Mo_{12}W_2Bi_1Co_{5,5}Fe_3Si_{1,6}K_{0,08}O_x$

erforderlichen Menge vermischt und zu Hohlzylindern mit 3 mm Länge, 5 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke verpreßt und anschließend wie folgt calciniert. Die Calcination erfolgte im

- 15 Luft durchströmten Muffelofen (60 1 Innenvolumen, 1 1/h Luft pro Gramm Katalysatorvorläufermasse). Mit einer Aufheizrate von 180°C/h wurde zunächst von Raumtemperatur (25°C) auf 190°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 1 h aufrechterhalten und dann mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 220°C erhöht. Die 220°C
- 20 wurden wiederum während 2 h aufrechterhalten, bevor sie mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 260°C erhöht wurde. Die 260°C wurden anschließend während 1 h aufrechterhalten. Danach wurde zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und damit die Zersetzungsphase im wesentlichen abgeschlossen. Dann wurde mit einer Aufheizrate von
- 25 180°C/h auf 465°C erhitzt und diese Calcinationstemperatur während 4 h aufrechterhalten.

200 g der resultierenden Aktivmasse wurden zerkleinert und die Kornfraktion 0,6 bis 1,2 mm als Multimetalloxidaktivmasse II ausgesiebt.

30

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innendurchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten 35 nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 13 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer

Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse I beschickt,

40 bevor die Beschickung auf einer Länge von 13 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen wurde.

14

Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge auf 430°C aufgeheizt und dann mit 56 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-% Sauerstoff von oben nach unten beschickt.

5

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das nachfolgende Charakteristik aufwies:

Propanumsatz: 10 mol-%

10

Selektivität der Acroleinbildung: 59 mol-% Selektivität der Acrylsäurebildung: 14 mol-% Selektivität der Propophildung: 3 mol-%

Selektivität der Propenbildung: 3 mol-%

Beispiel 2

15

a) Herstellung einer Multimetalloxidmasse I

Die Herstellung der Multimetalloxidmasse I erfolgte wie in Beispiel 1a), die abschließende Calcinationstemperatur betrug jedoch 20 560°C anstelle von 550°C.

b) Herstellung einer Multimetalloxidmasse II

Die Herstellung der Multimetalloxidmasse II erfolgte wie in Bei-25 spiel 1b).

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innen30 durchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten
nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer
Länge von 18 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser
1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der
Multimetalloxidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer

- 35 Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse I beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen wurde.
- 40 Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge auf 415°C aufgeheizt und dann mit 56 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-% Sauerstoff von oben nach unten beschickt. Der Druck am Reaktionsrohreingang betrug 1,68 bar (absolut). Der Druckabfall längs des 45 Reaktionsrohres betrug 0,27 bar.

15

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das nachfolgende Charakteristik aufwies:

Propanumsatz: 11,5 mol-% Selektivität der Acroleinbildung: 66 mol-% Selektivität der Acrylsäurebildung: 10 mol-% Selektivität der Propenbildung: 2 mol-%

Beispiel 3

10

5

a) Herstellung einer Multimetalloxidmasse I

In 3,6 kg Wasser wurden bei 45°C 877,2 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO₃) gelöst und zu der resultierenden Lösung 15 2227,2 g wäßrige Cobaltnitratlösung (auf die Lösung bezogen 12,5 Gew.-% Co) zugegeben.

Die entstandene klare, rotgefärbte Lösung wurde in einem Sprühtrockner der Fa. Niro bei einer Eingangstemperatur von 330 bis 340°C und einer Ausgangstemperatur von 110°C sprühgetrocknet (A/S Niro Atomizer transportable Minor-Anlage). 450 g des erhaltenen Sprühpulvers wurden während 40 min mit 75 ml H₂O verknetet (1-1-Kneter vom Typ Sigmaschaufel-Kneter der Fa. Werner & Pfleiderer) und in einem Umlufttrockenschrank 16 h bei 110°C getrocknet.

- 25 Anschließend wurde das getrocknete Pulver in einem von Luft durchströmten, rotierenden (15 Umdrehungen/min) Quarzrundkolben (Innenvolumen: 2 l, Luftdurchsatz: konstant 250 l/h) wie folgt calciniert (Klappofenbeheizung):
- 30 Zunächst wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h von Raumtemperatur (25°C) auf 225°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur von 225°C während 0,5 h aufrechterhalten und danach wurde mit einer Aufheizrate von 60°C/h die Calcinationstemperatur von 225°C auf 300°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 3 h 35 aufrechterhalten. Danach wurde mit einer Aufheizrate von 125°C/h die Calcinationstemperatur von 300 auf 550°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 6 h aufrechterhalten.

Das so erhaltene Multimetalloxid wurde zerkleinert und als kata- $40\,$ lytisch aktive Multimetalloxidmasse I der Stöchiometrie $\text{Mo}_1\text{Co}_{0,95}\text{O}_{\text{X}}$ die Kornfraktion mit einem Korngrößtdurchmesser von 0,6 bis 1,2 mm durch Sieben abgetrennt.

16

b) Herstellung einer Multimetalloxidmasse II

Die Herstellung der Multimetalloxidmasse II erfolgte wie in Beispiel 1b).

5

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innendurchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 18 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse I beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen wurde.

Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner 20 gesamten Länge auf 390°C aufgeheizt und dann mit 84 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-% Sauerstoff von oben nach unten beschickt. Der Druck am Reaktionsrohreingang betrug 2,7 bar (absolut). Der Druckabfall längs des Reaktionsrohres betrug 0,35 bar.

25

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das nachfolgende Charakteristik aufwies:

Propanumsatz: 9,0 mol-%

Selektivität der Acroleinbildung: 69 mol-%

Selektivität der Acrylsäurebildung: 10 mol-%

Selektivität der Propenbildung: 1 mol-%

Beispiel 4

35

a) Herstellung einer Multimetalloxidmasse I

In 1,5 kg Wasser wurden bei 45°C 929,3 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO₃) gelöst. Ferner wurden in 1,5 kg Wasser bei 95°C 40 bis 98°C 80,8 g Ammoniumparawolframat (89,04 Gew.-% Wo₃) gelöst und anschließend auf 45°C abgekühlt. Beide Lösungen wurden bei 45°C vereinigt und mit einer ebenfalls 45°C aufweisenden wäßrigen Cobaltnitratlösung (auf die Lösung bezogen 12,5 Gew.-% Co) versetzt.

45

Die dabei entstandene klare, rotgefärbte Lösung wurde in einem Sprühtrockner der Fa. Niro bei einer Eingangstemperatur von 320°C und einer Ausgangstemperatur von 110°C sprühgetrocknet (A/S Niro Atomizer transportable Minor-Anlage). 450 g des erhaltenen Sprüh-5 pulvers wurden während 40 min mit 85 ml H₂O verknetet (1-1-Kneter vom Typ Sigmaschaufel-Kneter der Fa. Werner & Pfleiderer) und in einem Umlufttrockenschrank 16 h bei 110°C getrocknet. Anschließend wurde die getrocknete Masse in einem luftdurchströmten Muffelofen (Innenvolumen: 60 l, Luftdurchsatz: konstant 500 l/h) wie folgt 10 calciniert.

Zunächst wurde mit einer Aufheizrate von 120°C/h von Raumtemperatur (25°C) auf 300°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur von 300°C während 3 h aufrecht erhalten und danach wurde mit einer 15 Aufheizrate von 125°C/h die Calcinationstemperatur von 300°C auf 567°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 6 h aufrecht erhalten.

Das so erhaltene Multimetalloxid wurde zerkleinert und als kata-20 lytisch aktive Multimetalloxidmasse I der Stöchiometrie $\text{Co}_{0,95}\text{Mo}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{x}$ die Kornfraktion mit einem Korngrößtdurchmesser von 0,6 bis 1,2 mm durch Sieben abgetrennt.

b) Herstellung einer Multimetalloxidmasse II

25

Die Herstellung der Multimetalloxidmasse II erfolgte wie in Beispiel 1b).

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan

30

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innendurchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 18 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser

- 35 1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse I beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen
- 40 wurde.

Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge auf 395°C aufgeheizt und dann mit 98 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-% 45 Sauerstoff von oben nach unten beschickt. Der Druck am Reaktions-

18

rohreingang betrug 2,69 bar (absolut). Der Druckabfall längs des Reaktionsrohres betrug 0,36 bar.

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das 5 nachfolgende Charakteristik aufwies:

Propanumsatz: 8,2 mol-% Selektivität der Acroleinbildung: 67 mol-% Selektivität der Acrylsäurebildung: 11 mol-% Selektivität der Propenbildung: 1 mol-%

15

10

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von
Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei dem man ein aus
Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas
bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur
von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt,
dadurch gekennzeichnet, daß der Festbettkatalysator aus
zwei räumlich aufeinanderfolgend angeordneten Katalysatorschüttungen A, B besteht, mit der Maßgabe, daß die Aktivmasse
der Schüttung A wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I

 $M_a^1 M_{0_{1-b}} M_b^2 O_x$ (I),

mit $M^1 = Co$, Ni, Mg, Zn, Mn und/oder Cu,

 M^2 = W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn und/oder La,

a = 0.5 bis 1.5

20 b = 0 bis 0.5

x = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

und die Aktivmasse der Schüttung B wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel II

Bia, Mob, X_c^1 , X_d^2 , X_e^3 , X_f^4 , X_g^5 , X_h^6 , X_g^6 , (II)

30 mit $X^1 = W$, V und/oder Te,

 X^2 = Erdalkalimetall, Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd, Sn und/oder Hg,

 X^3 = Fe, Cr und/oder Ce,

 $X^4 = P$, As, Sb und/oder B,

X⁶= seltenes Erdmetall, Ti, Zr, Nb, Ta, Re, Ru, Rh, Ag,
Au, Al, Ga, In, Si, Ge, Th und/oder U,

a' = 0,01 bis 8,

b' = 0,1 bis 30,

40 c' = 0 bis 20,

d'=0 bis 20,

e'=0 bis 20,

f'=0 bis 6,

45

g'=0 bis 4,

h' = 0 bis 15,

x'= eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird,

ist, und wobei das Reaktionsgasausgangsgemisch aus ≥50 Vol.-% Propan, ≥15 Vol.-% O₂ und 0 bis 35 Vol.-% Inertgas besteht und die Katalysatorschüttungen A, B in der Abfolge erst A, dann B, durchströmt.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur 325 bis 450°C beträgt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur 350 bis 420°C beträgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch ≥60 Vol.-%
 Propan enthält.
 - 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch ≥70 Vol.-% Propan enthält.

25

5

- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch ≥ 20 Vol.-% O₂ enthält.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man es kontinuierlich durchführt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Propan zu molekularem
 Sauerstoff im Reaktionsgasausgangsgemisch <5 beträgt.
 - 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Schüttvolumina der beiden Katalysatorschüttungen A, B 1:5 bis 5:1 beträgt.

40

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsdruck >1 bar beträgt. Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure

5 Zusammenfassung

Ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation, bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer 10 Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int dional Application No PCT/EP 98/06301

A. CLASS IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C07C45/33 C07C47/22 C07C51/	215 C07C57/04	B01J23/00
According	a laterational Color Charles		
l .	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	cation and IPC	
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by classification	tion symbols)	
IPC 6	C07C B01J	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the	ne fields searched
	·		
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data ba	ase and, where practical, search to	erms used)
		, F	
C DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re		
	where appropriate, of the re	revant passages	Relevant to claim No.
Α	DATABASE WPI		1 10
	Section Ch, Week 9018		1-10
	Derwent Publications Ltd., London	n, GB;	X2
	Class A41, AN 90-135680 XP002097342		
	& JP 02 083348 A (MITSUBISHI PET	ROCHEMICAL	
	CO LID), 23 March 1990	TOOHEITTONE	
	see abstract		
Α	EP 0 575 897 A (BASF AG) 29 Decem see claims	nber 1993	1
Α	US 5 191 116 A (YAMAMATSU SETSUO 2 March 1993	ET AL)	· 1
1	see tables 1-3		
İ		-/	
		-/	
<u> </u>	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members	are listed in annex.
	egories of cited documents :	"T" later document published afte	r the international filing date
conside	nt defining the general state of the art which is not ared to be of particular relevance	cited to understand the princinvention	nflict with the application but iple or theory underlying the
TIIIng da		"X" document of particular relevan	nce; the claimed invention
WRICH	nt which may throw doubts on priority claim(s) or a cited to establish the publication date of another	cannot be considered novel involve an inventive step who	en the document is taken alone
citation	or other special reason (as specified) nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevant cannot be considered to involve	Oive an inventive step when the
otner m	eans It published prior to the international filing date but	ments, such combination bei in the art.	one or more other such docu- ing obvious to a person skilled
later tha	an the priority date claimed	"&" document member of the same	ne patent family
Date of the a	ctual completion of the international search	Date of mailing of the interna	tional search report
22	March 1999	31/03/1999	
Name and ma	ailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bonnevalle, [Ε

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inc. ational Application No PCT/EP 98/06301

CiContinu		98/06301
Category *	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
		The state of the s
Α	GB 1 340 891 A (POWER GAS LTD ; ICI LTD (GB)) 19 December 1973 see claims; examples 7,10	1
A	US 2 625 519 A (HARTIG MARIVAL J P ET AL) 13 January 1953 see claims	1
Α	US 5 198 580 A (BARTEK JOSEPH P ET AL) 30 March 1993 see claims	1
А	GB 1 398 385 A (BRITISH GAS CORP) 18 June 1975 see claims	1
Р,А	DE 196 22 331 A (BASF AG) 11 December 1997 see claims	1-6
P,A	FR 2 756 499 A (ATOCHEM ELF SA) 5 June 1998 see claims	1
		·
	1	
		:

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In. ational Application No
PCT/EP 98/06301

			1 017 21 307 00301			
Patent docum cited in search		Publication date		itent family ember(s)	Publication date	
EP 057589	7 A	29-12-1993	DE CA CN CZ DE ES JP US	4220859 A 2096081 A 1087290 A 9301053 A 59301767 D 2083799 T 6071177 A 5364825 A 5449821 A	05-01-1994 26-12-1993 01-06-1994 16-02-1994 11-04-1996 16-04-1996 15-03-1994 15-11-1994 12-09-1995	
US 519111	6 A	02-03-1993	WO	9313042 A	08-07-1993	
GB 134089	1 A	19-12-1973	BE CA DE FR NL US	759434 A 939676 A 2058054 A 2072336 A 7017219 A,B, 4066704 A	30-04-1971 08-01-1974 09-06-1971 24-09-1971 27-05-1971 03-01-1978	
US 262551	9 A	13-01-1953	NONE			
US 519858	0 A	30-03-1993	NONE			
GB 139838	5 A	18-06-1975	NONE			
DE 196223	31 A	11-12-1997	AU WO	3168697 A 9746506 A	05-01-1998 11-12-1997	
FR 275649	9 A	05-06-1998	AU WO	5229698 A 9824545 A	29-06-1998 11-06-1998	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .tionales Aktenzeichen PCT/EP 98/06301

A. KLASSI	FIZIERUNG DEŞ ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	C07C45/33 C07C47/22 C07C51/2	215 C07C57/04 B01J	23/00
Nach der in	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla		
	RCHIERTE GEBIETE	ssilikation und der IPK	
	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	nia)	
IPK 6	C07C B01J		
• •			
Recherchier	1e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	Cabina	
	to aber mont zum minuestpraiston genorende veronentillellungen, sc	oweit diese unter die recherchienen Gebiete	fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α	DATABASE WPI		1-10
,	Section Ch, Week 9018		1-10
	Derwent Publications Ltd., Londor	n. GB:	
	Class A41, AN 90-135680	, == ,	•
	XP002097342		
	& JP 02 083348 A (MITSUBISHI PETR	ROCHEMICAL	
·	CO LTD), 23. März 1990		
	siehe Zusammenfassung		
Α	EP 0 575 897 A (BASF AG) 29. Deze	umhan 1003	1
'	siehe Ansprüche	midei 1933	
Α	US 5 191 116 A (YAMAMATSU SETSUO	ET AL)	· 1
	2. März 1993	•	
	siehe Tabellen 1-3		
		, .	
	·	-/	
entne	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffer	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen tlichung, die den allgemeinen Stand-der Technik definiert,	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht	worden ist und mit der
aber ni	cht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder inach dem internationalen	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erlindung zugrundeliegenden Prinzips	r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden
Anmei	dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu	
	atlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffentlich	thung nicht als neu oder auf
andere soll od	in im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu	itung; die beanspruchte Erfindung
ausger	ührt) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffentlichung mit	einer oder mehreren anderen
eine B	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann	Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach aanspruchten Priontätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	_
Datum des A	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts
27	2. März 1999	31/03/1999	•
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2		
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Poppovallo E	
	Fax: (+31-70) 340-3016	Bonnevalle, E	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: itionales Aktenzeichen PCT/EP 98/06301

		CT/EP 98	3/06301	
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommende	en Teile	Betr. Anspruch	Nr.
A	GB 1 340 891 A (POWER GAS LTD ;ICI LTD (GB)) 19. Dezember 1973 siehe Ansprüche; Beispiele 7,10		1	
A	US 2 625 519 A (HARTIG MARIVAL J P ET AL) 13. Januar 1953 siehe Ansprüche		1	
A	US 5 198 580 A (BARTEK JOSEPH P ET AL) 30. März 1993 siehe Ansprüche		1	
A	GB 1 398 385 A (BRITISH GAS CORP) 18. Juni 1975 siehe Ansprüche		1	
Р, А	DE 196 22 331 A (BASF AG) 11. Dezember 1997 siehe Ansprüche		1-6	
P, A	FR 2 756 499 A (ATOCHEM ELF SA) 5. Juni 1998 siehe Ansprüche		1	·
	<u></u>			
-				
			• .	
	·			,

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Julii 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inti Ionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06301

	echerchenberich rtes Patentdokun		Datum der Veröffentlichung		tglied(er) der atentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP	0575897	A	29-12-1993	DE	4220859	Α	05-01-1994
				CA	2096081	Ä	26-12-1993
				CN	1087290	A	01-06-1994
				CZ	9301053	Α	16-02-1994
			9	DE	59301767	D	11-04-1996
	•		. 4	ES		T	16-04-1996
			e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	JP	6071177		15-03-1994
				US	5364825		15-11-1994
				US	5449821 	Α	12-09-1995
US	5191116	Α	02-03-1993	WO	9313042	Α	08-07-1993
GB	1340891	Α	19-12-1973	BE	759434	Α	30-04-1971
				CA	939676	Α	08-01-1974
			•	DE	2058054	Α	09-06-1971
				FR	2072336	Α	24-09-1971
				NL	7017219		27-05-1971
			***	US	4066704	Α	03-01-1978
US	2625519	Α	13-01-1953	KEIN	—————— Е		
US	5198580	Α	30-03-1993	KEIN	 Е		
GB	1398385	Α	18-06-1975	KEIN	 Е		
DE	19622331	 А	11-12-1997	 AU	3168697	Δ	05-01-1998
		.,		WO	9746506		11-12-1997
FR	 2756499	A	05-06-1998	 AU	5229698	Α	29-06-1998
	•			WO	9824545		11-06-1998